



⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑬ Anmeldenummer: 89119428.4

⑮ Int. Cl. 6: C22B 3/00

⑭ Anmeldetag: 19.10.89

⑯ Priorität: 28.10.88 DE 3836731

⑰ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
30.05.90 Patentblatt 90/22

⑲ Benannte Vertragsstaaten:
ES GR

⑯ Anmelder: Henkel Kommanditgesellschaft auf
Aktien

Postfach 1100 Henkelstrasse 67
D-4000 Düsseldorf 1(DE)

⑰ Erfinder: Kehl, Ralf
Bockumerstrasse 192
D-4000 Düsseldorf 31(DE)
Erfinder: Schwab, Werner, Dr.
Bachstrasse 76
D-4018 Langenfeld(DE)
Erfinder: Suderth, Robert Brantley
7164 N Lemmon Rock Place
Tucson Arizona 85718(US)
Erfinder: Kordosky, Gary Alan, Dr.
5345 West Camino Del Deserto
Tucson Arizona 85705(US)

⑯ Verfahren zur Abtrennung von Störelementen aus Wertmetall-Elektrolytlösungen.

⑯ Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Abtrennung von Störelementen ausgewählt aus Arsen, Antimon, Bismut und/oder Eisen aus Wertmetall-Elektrolytlösungen im Wege der Solvent-Extraktion und nachfolgender Wiedergewinnung der genannten Störelemente, in dem man eine wäßrige, Mineralsäurewertmetall-Elektrolytlösung mit einem wenig wasserlöslichen organischen Lösungsmittel, das eine oder mehrere Hydroxamsäure(n) enthält, versetzt, die beiden Phasen intensiv miteinander mischt, aus der Organophase durch Sulfidfällung Arsen, Antimon und Bismut ausfällt, die Sulfide abtrennt und das extrahierte Eisen anschließend mit einem wasserlöslichen Komplexbildner für Eisen in eine wäßrige Phase reextrahiert und zurückgewinnt, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man vor der Sulfidfällung die organische Phase mit Wasser über eine ausreichende Kontaktierungszeit reextrahiert, das in die Wasserphase reextrahierte Arsen und/oder Antimon gegebenenfalls in an sich bekannter Weise reduktiv ausfällt und als Nebenprodukt aufarbeitet.

Verfahren zur Abtrennung von Störelementen aus Wertmetall-Elektrolytlösungen

Die Erfindung betrifft ein verbessertes Verfahren zur Abtrennung von Störelementen, ausgewählt aus Arsen, Antimon, Bismut und/oder Eisen, aus Wertmetall-Elektrolytlösungen durch Extraktion aus flüssiger Phase und nachfolgende Gewinnung der Störelemente zur Wiederverwertung.

Unter "Wertmetallen" werden hier wie in der nachfolgenden Beschreibung und in den Patentansprüchen diejenigen metallischen Elemente verstanden, die aus ihren natürlichen Quellen, insbesondere aus ihren Erzen, im Wege industrieller Verfahren gewonnen werden und in metallischer Form, gegebenenfalls in Legierung mit anderen Metallen, Verwendung finden. In der Gewinnung der Wertmetalle spielen neben pyrometallurgischen auch hydrometallurgische Verfahren eine große Rolle. Häufig werden die in den Erzen enthaltenen Metalle oder Metallsalze mit wässrigen Systemen aufgeschlossen oder ausgelaugt und aus

- 6 derartigen Metallsalzlösungen das Wertmetall durch Elektrolyse gewonnen. Die Elektrolyse derartiger wässriger Lösungen wird jedoch in ihrer Effizienz dadurch stark beeinträchtigt, daß die meisten Wertmetalle in Erzen mit anderen Metallen "vergesellschaftet" sind. Die Elektrolytlösungen zur Wertmetallgewinnung enthalten daher fast immer mehr oder weniger große Mengen an Störelementen, die die elektrolytische Gewinnung des Wertmetalls beeinträchtigen oder als störende Verunreinigungen zusammen mit dem
- 10 Wertmetall abgeschieden werden. Um die Reinheit der elektrolytisch abgeschiedenen Wertmetalle zu erhöhen, ist deswegen eine Abtrennung möglichst aller Störelemente aus Wertmetall-Elektrolytlösungen erwünscht.
- 15

Beispielsweise ist die Gewinnung der Metalle Kupfer, Zink, Kobalt oder Nickel auf elektrolytischem Wege möglich. Wässrige Lösungen aus der Laugung von Erzen, die diese Metalle enthalten, enthalten jedoch üblicherweise mehr oder weniger große Mengen an Störelementen. Befriedigende Verfahren zur Abtrennung und gegebenenfalls auch Wiedergewinnung derartiger Störelemente werden nicht nur deswegen angestrebt, weil sich damit die Qualität und Quantität der abgeschiedenen Wertmetalle verbessern läßt, sondern auch deswegen, weil die Gewinnung und das Recycling der Störelemente ökonomisch und ökologisch sinnvoll ist.

- 20
- 25 Die Gewinnung von Reinstkupfer im Wege pyrometallurgischer Raffination ist beispielsweise durch zwei getrennt voneinander ablaufende Verfahrensschritte gekennzeichnet. Im ersten Schritt, der schmelzmetallurgischen Raffination, wird aus der Verhüttung von Kupfererzen stammendes, relativ unreines Rohkupfer aus der Schmelze abgeschieden ("Anodenofen"). In der nachfolgenden Raffinationselektrolyse werden Störelemente abgetrennt und teilweise im Anodenschlamm abgeschieden, während hoch leitfähiges sogenanntes "Elektrolyt-Kupfer" (bis 99,99 % Cu) an der Kathode abgeschieden wird. Die so hergestellten Kathodenblöcke aus Reinstkupfer können anschließend im Wege einer plastischen Verformung (Walzen, Ziehen, Pressen u.a.) weiterverarbeitet werden.
- 30

Unter den zahlreichen Störfaktoren der Kupfer-Raffinationselektrolyse fallen vor allem während des Verfahrensablaufs ansteigende Mengen an Arsen, Antimon, Bismut und Eisen in den Elektrolytlösungen ins Gewicht. Die genannten Störelemente reichern sich insbesondere dann zunehmend schnell in den stark schwefelsauren Elektrolytlösungen an, wenn - wie es in steigendem Umfang geschieht - an derartigen Störelementen reichere Roherze verhüttet und in den nachfolgenden Raffinationsverfahren verarbeitet werden. In der Folge muß auch mit größeren Konzentrationen der Störelemente Arsen, Antimon, Bismut und Eisen in den Kupfer-Raffinations-Elektrolytlösungen gerechnet werden. Eine Anreicherung der Störelemente verschlechtert nicht nur die Qualität des kathodisch abgeschiedenen Kupfers, das zunehmende Mengen an Arsen-, Antimon- und Bismut-Verunreinigungen enthält, sondern vermindert auch (durch den Potentialsprung $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$) die Stromausbeute und erhöht dadurch die Energiekosten des Verfahrens.

- 35
- 40
- 45
- 50 Aus dem Stand der Technik sind zahlreiche Verfahren bekannt, in denen Arsen, in wenigen Fällen auch Antimon, aus den Abscheidungslösungen beseitigt werden können. Gemeinsam ist allen diesen Verfahren, daß bei Erreichen kritischer Konzentrationen der Störelemente in den Elektrolytlösungen, insbesondere bei Erreichen eines Grenzwertes von 10 g/l Arsen, ein Teilstrom der Elektrolytlösung aus den Raffinationsbehältern abgezogen und danach einer sogenannten "Kupfer-Gewinnungs-Elektrolyse" unterzogen wird. Dabei wird nicht nur das restliche Kupfer aus den Lösungen elektrolytisch abgeschieden; sondern (in "Liberatorzellen") auch die oben genannten Störelemente entfernt. Das hierdurch erhaltene, relativ unreine Kupfer muß vor Weiterverwendung nochmals umgeschmolzen und dadurch auf die gewünschte Reinheit gebracht werden. Nach der Abscheidung der genannten Elemente verbleiben in der stark schwefelsauren Lösung nur noch relativ hohe Nickelmengen, die nach Eindampfen als Nickelrohsulfat abgeschieden und zur Entfernung von Eisen-, Arsen- und gegebenenfalls auch Antimon-Verunreinigungen einer weiteren Reinigung unterworfen werden. Die resultierende konzentrierte Abfall-Schwefelsäure wird größtenteils in das Verfahren recycelt.

Zur Abtrennung von Arsen aus den Kupfer-Raffinationselektrolyten wird in der DE-OS 26 03 874 ein Verfahren beschrieben, in dem man die wäßrige Elektrolytlösung mit einer Tributylphosphat enthaltenden organischen Phase in Kontakt bringt und dadurch das in der Lösung enthaltene Arsen in die organische Phase extrahiert. In einem Verfahren gemäß der US-PS 4 115 512 wird ebenfalls eine organische, 5 Tributylphosphat in Abmischung mit quartären Ammoniumverbindungen enthaltende Lösung als Extraktand verwendet. Tributylphosphat sowie organische Ester der Phosphorsäure, phosphonigen Säure, Phosphinsäure und phosphinigen Säure werden in Verfahren gemäß den DE-OSen 26 14 341 und 26 15 638 zusammen mit organischen Lösungsmitteln als Extraktanden eingesetzt, um Arsen oder Antimon aus 10 Kupfer-Elektrolytlösungen abzutrennen. Ebenfalls mit phosphororganischen Verbindungen, beispielsweise mit Trioctylphosphinoxid (TOPO). In organischen Lösungsmitteln wie Kerosin, wird Arsen in einem Verfahren gemäß der EP-A-0 106 118 aus Elektrolyten der Kupferraaffination abgetrennt.

In der DE-OS 34 23 713 wird ein weiteres Verfahren zum Entfernen von Arsen aus schwefelsauren Kupfer-Elektrolyten offenbart, in dem als Extraktanden aliphatische Alkohole mit 6 bis 13 C-Atomen, bevorzugt 2-Ethyl-1-hexanol, in organischer Phase verwendet werden. Ein Großteil, wenn auch nicht das gesamte Arsen, läßt sich im Verlauf von sechs Extraktionszyklen aus der Elektrolytlösung entfernen. 15

Alle genannten Verfahren weisen jedoch folgende Nachteile auf: Um eine effiziente Extraktion der Störelemente aus den Elektrolytlösung zu erreichen, müssen die Reagenzien in konzentrierter Form eingesetzt werden. Dies geht expressis verbis bei spielsweise aus der DE-OS 26 15 638 (Anspruch 4 in Verbindung mit Seite 4, vorletzter Absatz, der Beschreibung) hervor. Zudem erfordern die meisten 20 Verfahren eine hohe Konzentration an Säure in den Extraktionslösungen, die praktisch dadurch erreicht wird, daß durch Einengen die H_2SO_4 -Konzentration im Elektrolyten von 100 bis 250 g/l auf ca. 500 g/l erhöht wird. Bei derart hohen Schwefelsäurekonzentrationen extrahieren die phosphororganischen Verbindungen nicht nur die Störelemente aus den Lösungen, sondern es werden auch erhebliche Mengen an Schwefelsäure in die organische Phase überführt. Dies erfordert den Einbau mehrerer Wäschstufen, in 25 denen die extrahierte Schwefelsäure zurückgewonnen und in das Verfahren recycelt werden muß. Zudem sind die phosphororganischen Extraktanden (insbesondere TBP) bei derart hohen Säurestärken nicht hinreichend stabil und damit in ihrer Wirksamkeit beeinträchtigt. Ergänzend muß in allen genannten 30 Verfahren zur Verbesserung der Trennung der organischen von der anorganischen Phase ein sogenannter Modifier, meist Isodecanol, zum Extraktionsmittel zugesetzt werden, der unter Umständen die Zersetzung des Extraktanden noch beschleunigen kann.

Zudem weisen alle Verfahren Nachteile bei der sich an den eigentlichen Extraktionsvorgang anschließenden Reextraktion der Störelemente aus der organischen Phase auf. So wird gemäß den DE-OSen 26 14 341 und 26 15 638 das Arsen mit wäßrigen Alkalilösungen aus der organischen Phase abgetrennt. Dabei wird Arsen jedoch in den Oxidationsstufen (III) und (V) erhalten. Um As_2O_3 wie gewünscht als Endprodukt 35 gewinnen zu können, muß das fünfwertige Arsen vor oder während der Reextraktion noch zusätzlich reduziert werden, üblicherweise unter Einsatz von SO_2 . Dies erfordert einen weiteren Verfahrensschritt mit zusätzlichen Anlagen und Chemikalien. Entsprechend der EP-A-0 106 118 werden Salzsäure und andere 40 wäßrige Mineralsäuren zur Reextraktion des Arsens verwendet. Nur durch strenge Kontrolle des Chloridgehaltes bei der Reextraktion läßt sich verhindern, daß Cl^- in den Raffinationselektrolyten gelangt und dies die Kupferraaffination in unerwünschter Form beeinträchtigt. Dazu sind in der Praxis aufwendige, mehrstufige Kreislaufsysteme erforderlich.

Die am Beispiel der Abtrennung von Störelementen aus Kupfer-Elektrolytlösungen aufgezeigten Schwierigkeiten gelten entsprechend auch für Verunreinigungen durch Störelemente in wäßrigen Elektrolytlösungen anderer Wertmetalle, wie z.B. Zink oder Nickel. Im Einzelfall kann die Abtrennung eines bestimmten Störelements oder einer Gruppe derartiger Elemente im Vordergrund stehen. 45

Ein erster Schritt in diese Richtung ist in der deutschen Patentanmeldung P 37 25 611.4 beschrieben. Diese betrifft ein Verfahren zur gemeinsamen Abtrennung von Arsen, Antimon, Bismut und Eisen nebeneinander aus Wertmetall-Elektrolytlösungen im Wege der Solvent-Extraktion und nachfolgenden Wiedergewinnung der genannten Störelemente, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man wäßrige, mineralesaure 50 Wertmetall-Elektrolytlösungen mit einem wenig wasserlöslichen organischen Lösungsmittel versetzt, das eine oder mehrere Hydroxamsäure (n) enthält, die beiden Phasen intensiv miteinander mischt, aus der organischen Phase durch Sulfidfällung die Störelemente Arsen, Antimon und Bismut ausfällt, die Sulfide abtrennt und das noch in der Organophase verbleibende Eisen anschließend mit einem wasserlöslichen Komplexbildner für Eisen in eine wäßrige Phase reextrahiert und zurück gewinnt.

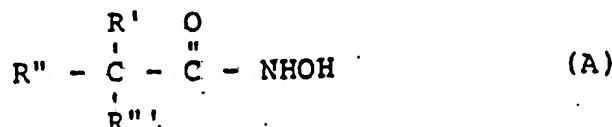
Bei diesem Verfahren des Standes der Technik erfolgt die Reextraktion der Störelemente durch Sulfidfällung aus der beladenen Organophase, wobei die Störmetalle als Sulfidfilterkuchen anfallen. Dieser Filterkuchen besteht in der Regel aus den Bestandteilen Arsensulfid, Antimonsulfid und Bismutsulfid, die bekanntermaßen für eine wirtschaftliche Weiterverwendung erst mühsam getrennt und aufgearbeitet werden 55

müssen.

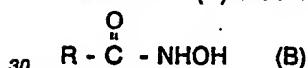
Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es nun, in Anbetracht des beschriebenen Standes der Technik, ein Verfahren zur Abtrennung von Störelementen aus Wertmetall-Elektrolytlösungen und die nachfolgende Gewinnung dieser Störelemente zur Weiterverwertung bereitzustellen, das die Abtrennung der vier Störelemente Arsen (As), Antimon (Sb), Bismut (Bi) und/oder Eisen (Fe), insbesondere aber eine Abtrennung des Hauptbestandteils Arsen ermöglicht, bei der geringere Mengen des Fällungsmittels Schwefelwasserstoff verwendet werden. Darüberhinaus kann man mittels der erfindungsgemäßen Verfahrensmaßnahmen einzelne der Störelement-Ionen selektiv abtrennen, im Falle des Arsenions sogar selektiv As(III)-ionen oder As(V)-ionen erzeugen. Schließlich kann man durch diese selektive Störelement-Abtrennung die Störelement-Ionen in leicht weiterverarbeitbarer Form ausfällen.

Es wurde überraschend gefunden, daß eine selektive Reextraktion der Störelemente Arsen und/oder Antimon aus der Organophase unter Verwendung von Wasser erreicht werden kann, wenn bestimmte Verfahrensparameter, wie Temperatur, Verweilzeit, Volumenverhältnis organische/wäßrige Phase und pH-Wert genau eingehalten werden.

Verfahren zur selektiven Extraktion von Metallionen aus wäßrigen Lösungen mit Hilfe einer in einem organischen Lösungsmittel gelösten Hydroxamsäure sind aus dem Stand der Technik bekannt. In der DE-PS-22 10 106 werden mit einer Hydroxamsäure der allgemeinen Formel (A)



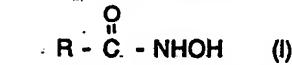
25 in der die Reste R für Alkylreste stehen, Übergangsmetalle aus zum Teil radioaktiven wässrigen Lösungen von Aufarbeitungsanlagen extrahiert. Gemäß der US-PS 3 464 784 wird aus wässrigen, vierwertiges Vanadium enthaltenden Lösungen das Vanadium mit Hilfe organo-löslicher Hydroxamsäuren der allgemeinen Formel (B) extrahiert



30 in der R für Alkyl-, Cycloalkyl- oder Arylreste mit 7 bis 44 C-Atomen, bevorzugt für sogenannte "neo-Alkylreste" stehen kann, die ein zur Carbonylgruppe benachbartes quartäres C-Atom enthalten. In "J. Chem. Research" (S) 1982, 90 ff wird außerdem die Solvent-Extraktion von Übergangsmetallen mit sogenannten Versato-Hydroxamsäuren der allgemeinen Formel (8) beschrieben, in der die Reste R verzweigte, 10 bis 15 C-Atome enthaltende Alkylreste sind. Die Solvent-Extraktion verschiedener Metall-Isotope aus wässrigen Lösungen von Aufarbeitungsanlagen radioaktiver Rückstände mit Trialkylacethydroxamsäure wird in "Reprints of the ISEC '86, 11.-16.09.1986, Munich, S. 355-362" beschrieben.

40 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Abtrennung von Elementen, ausgewählt aus Arsen, Antimon, Bismut und/oder Eisen, aus Wertmetall-Elektrolytlösungen im Wege der Solvent-Extraktion und nachfolgende Wiedergewinnung der genannten Störelemente, bei dem man

- wäßrige, mineralsaure Wertmetall-Elektrolytlösungen mit einem wenig wasserlöslichen, eine oder mehrere Hydroxamsäuren der allgemeinen Formel (I)



45 in der R für einen geradkettigen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Alkylrest mit 6 bis 22 C-Atomen, Cycloalkylrest oder Arylrest mit bis zu 19 C-Atomen steht, enthaltenden organischen Lösungsmittel versetzt,

- die wäßrige und organische Phase über eine ausreichende Kontaktierungszeit intensiv miteinander mischt,
- nach Phasentrennung die organische Phase abtrennt,

50 - die organische Phase mit einem Sulfidierungsmittel versetzt,
- die Sulfidfällungen des Arsen, Antimons und Wismuts auf an sich bekannten Wegen von der Organophase abtrennt,

- diese anschließend gegebenenfalls mit einem wasserlöslichen Komplexbildner für Eisen oder einer wäßrigen Lösung eines solchen Komplexbildners versetzt,

55 - den gebildeten Eisenkomplex mit Wasser reextrahiert,

- und die verbleibende Organophase auf an sich bekannte Weise aufarbeitet und/oder nachschärf't und cyclisiert,

das dadurch gekennzeichnet ist, daß man nach Abtrennung der Organophase, also vor der Sulfidfällung

- die mit Störelementen beladene organische Phase mit Wasser über eine ausreichende Kontaktierungszeit extrahiert,
- das in die Wasserphase reextrahierte Störmittel gegebenenfalls in an sich bekannter Weise reduktiv ausfällt und als Nebenprodukt aufarbeitet.

5 Das erfindungsgemäße Verfahren fällt unter den Oberbegriff der sogenannten "Solvent-Extraktionen". Darunter werden üblicherweise solche Verfahren verstanden, in denen zwei flüssige, mehr oder weniger nicht miteinander mischbare oder nicht ineinander lösliche Phasen miteinander in innigen Kontakt gebracht werden und dabei ein Übergang einer oder mehrerer Komponenten der einen in die andere Phase stattfindet. Üblicherweise stellt sich dabei ein von verschiedenen äußeren Parametern abhängiges Gleichgewicht ein. Derartige Parameter werden für die einzelnen Verfahrensschritte nachfolgend beschrieben.

10 Unter "Störelementen" werden nachfolgend in der Beschreibung sowie auch in den Patentansprüchen die Elemente Arsen, Antimon, Bismut und Eisen verstanden, die - in Abhängigkeit von den eingesetzten Rohstoffen und den angewendeten Verhüttungsverfahren - in mehr oder weniger großen, aber auf jeden Fall störenden Konzentrationen in den Elektrolyt-Lösungen, die erfindungsgemäß von den genannten Elementen 15 befreit werden können, insbesondere in den Elektrolyt-Lösungen der Kupfer-Raffinationselektrolyse, gelöst sind. Dabei kann es sich um eines oder mehrere der genannten Elemente in unterschiedlichen Oxidationsstufen handeln. So kann beispielsweise das Störelement Arsen in der Oxidationsstufe (III) oder der Oxidationsstufe (V) in derartigen wässrigen Lösungen vorliegen.

15 Bevorzugt werden erfindungsgemäß die oben genannten Störelemente aus wässrigen Lösungen abgetrennt, die aus Verfahren der Kupfer-Raffinationselektrolyse stammen, bei der das Element Arsen im allgemeinen Hauptbestandteil dieser Störelementemischung ist. Das erfindungsgemäße Verfahren ist jedoch nicht auf die Abtrennung der Störelemente aus solchen Lösung beschränkt. Es ist auch möglich, eines oder mehrere der genannten Störelemente oder alle vier aus wässrigen, Kupfer, Zink, Nickel oder andere 20 Wertmetalle enthaltenden Lösungen abzutrennen, die aus anderen Quellen stammen bzw. in anderen Verfahren anfallen.

25 Der erste Schritt des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, wässrige, mineralesaure Wertmetall-Elektrolytlösungen mit einem wenig wasserlöslichen organischen Lösungsmittel oder Extraktionsmittel zu versetzen, das eine oder mehrere Hydroxamsäuren der allgemeinen Formel (I) enthält.

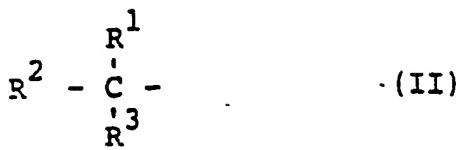
30
$$\text{R} - \overset{\text{O}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}} - \text{NHOH} \quad (\text{I})$$

in der R für einen geradkettigen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Alkylrest mit 6 bis 22 C-Atomen oder einen Cycloalkylrest oder Arylrest mit bis zu 19 C-Atomen steht. Als Inerte organische Lösungsmittel, die wenig mit Wasser mischbar oder darin löslich sind, kommen z.B. folgende Verbindungen in Frage: aliphatische, cycloaliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe oder deren Mischungen mit hohem Siedepunkt, chlorierte Kohlenwasserstoffe, Ketone oder Ether mit hohem Siedepunkt oder auch 35 Mischungen derartiger Verbindungen. Bevorzugt werden, wie aus dem Stand der Technik bekannt, als wenig wasserlösliche oder wenig mit Wasser mischbare organische Lösungsmittel Kerosine oder deren Mischungen verwendet.

40 Der hydrophobe Charakter der organischen Lösungsmittel bestimmt auch in weitem Umfang die Natur des in diesem Lösungsmittel bzw. Extraktionsmittel enthaltenen Extraktanden. Als solcher fungiert eine Hydroxamsäure der allgemeinen Formel (I) oder eine Mischung mehrerer derartiger Hydroxamsäuren der allgemeinen Formel (I). Der Rest R in der oben genannten allgemeinen Formel kann für geradkettige 45 Alkylreste aus der Gruppe Hexyl, Heptyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, Dodecyl, Tridecyl, Tetradecyl, Pentadecyl, Hexadecyl, Heptadecyl, Octadecyl, Nonadecyl, Eicosyl, Uneicosyl oder Docosyl stehen. Es ist jedoch auch möglich, daß R in der oben genannten allgemeinen Formel (I) für die verzweigtkettigen Isomere der genannten geradkettigen Alkylreste steht. Entsprechend können anstelle der gesättigten Alkylreste auch ungesättigte Alkylreste stehen, die ebenfalls geradkettig oder verzweigt sein können.

50 Bevorzugt werden als Extraktanden Hydroxamsäuren der allgemeinen Formel (I) verwendet, in der R für verzweigte, gesättigte Alkylreste mit 6 bis 22 C-Atomen, bevorzugt für verzweigte, gesättigte Alkylreste mit 7 bis 19 C-Atomen steht.

Aufgrund der oben angesprochenen Forderung, daß sich der bzw. die als Extraktand(en) eingesetzte(n) Hydroxamsäure(n) möglichst gut in dem organischen Lösungsmittel lösen muß und in diesem Lösungsmittel die erforderliche Stabilität aufweist, werden mit besonderem Vorteil eine oder mehrere Hydroxamsäuren der allgemeinen Formel (I) verwendet, in der R für neo-Alkylreste der allgemeinen Formel (II) steht



in der die Summe der C-Atome der Reste R^1 , R^2 und R^3 im Bereich von 6 bis 18 liegt. Dies können die zahlreichen verschiedenen isomeren Reste aus der Gruppe neo-Heptyl, neo-Octyl, neo-Nonyl, neo-Decyl, neo-Undecyl, neo-Dodecyl, neo-Tridecyl, neo-Tetradecyl, neo-Pentadecyl, neo-Hexadecyl, neo-Heptadecyl, neo-Octadecyl und neo-Nonadecyl sein. Die Einzelbedeutungen der Reste R^1 , R^2 und R^3 ist in diesem Zusammenhang von untergeordneter Bedeutung, solange jeder der genannten Reste mindestens 1 C-Atom hat. Derartige neo-Alkylreste garantieren eine optimale Löslichkeit und Stabilität der als Extraktand verwendeten Hydroxamsäuren der allgemeinen Formel (I) in dem organischen Lösungsmittel.

15 Die in dem erfindungsgemäßen Verfahren einsetzbaren Hydroxamsäuren der allgemeinen Formel (I) können nach allgemein aus dem Stand der Technik bekannten Verfahren hergestellt werden. So kann beispielsweise nach der DE-PS 22 10 106 die entsprechende Carbonsäure durch Umsetzung mit einem Überschuß an SOCl_2 in das entsprechende Säurechlorid überführt und dann mit Hydroxylamin zur Hydroxamsäure der allgemeinen Formel (I) umgesetzt werden. Entsprechend ist auch (vgl. J. Chem. 20 Research (S) 1982, 90) die Umsetzung der Carbonsäure und deren nachfolgende Umsetzung mit Hydroxylamin zur entsprechenden Hydroxamsäure der allgemeinen Formel (I) möglich. Es können jedoch auch andere, aus dem Stand der Technik bekannte Verfahren zur Herstellung derartiger Verbindungen (I) angewendet werden.

25 In dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Abtrennung von Arsen, Antimon, Bismut und Eisen aus Wertmetall-Elektrolytlösungen haben sich insbesondere solche Hydroxamsäuren der allgemeinen Formel (I) bewährt, in der R für solche neo-Alkylreste der allgemeinen Formel (II) steht, deren Summen an C-Atomen der Reste R^1 , R^2 und R^3 bei 8 bzw. im Bereich von 7 bis 17 liegen. Solchen Hydroxamsäuren (I) werden nach den oben genannten Verfahren aus den unter dem Handelsnamen Versatic-Säure^R von der Firma Shell Chemical Corporation erhältlichen Produkten hergestellt. Sie enthalten im einen Fall im Molekül der allgemeinen Formel (I) an der mit R bezeichneten Stelle einen neo-Alkylrest der allgemeinen Formel (II), in der die Summe der C-Atome der Reste R^1 , R^2 und R^3 8 ist, und im anderen Fall solche Verbindungen (I), in der der Rest R für neo-Alkylreste der allgemeinen Formel (II) steht, in der die Summe der C-Atome der Reste R^1 , R^2 und R^3 im Bereich von 7 bis 17 liegt. Solche Produkte stellen ein technisches Gemisch von Hydroxamsäuren unterschiedlicher Kettenlänge dar. Sie ermöglichen den Einsatz als Extraktionsreagens, 35 welches für die gewünschten Anwendungen optimale Eigenschaften besitzt, also nicht nur in der organischen Phase sehr gut löslich und stabil ist, sondern sich auch optimal mit den oben genannten Störelementen, reversibel beladen lässt. Außerdem sind derartige Hydroxamsäuren in den in derartigen Wertmetall-Elektrolytlösungen üblichen pH-Wert-Bereichen äußerst stabil und extrahieren sowohl bei Raumtemperatur als auch im erhöhten Temperaturbereich keine freie Mineralsäure, insbesondere aus Kupfer-Elektrolytlösungen. 40 45 50 55 60 65 70 75 80 85 90 95 100 105 110 115 120 125 130 135 140 145 150 155 160 165 170 175 180 185 190 195 200 205 210 215 220 225 230 235 240 245 250 255 260 265 270 275 280 285 290 295 300 305 310 315 320 325 330 335 340 345 350 355 360 365 370 375 380 385 390 395 400 405 410 415 420 425 430 435 440 445 450 455 460 465 470 475 480 485 490 495 500 505 510 515 520 525 530 535 540 545 550 555 560 565 570 575 580 585 590 595 600 605 610 615 620 625 630 635 640 645 650 655 660 665 670 675 680 685 690 695 700 705 710 715 720 725 730 735 740 745 750 755 760 765 770 775 780 785 790 795 800 805 810 815 820 825 830 835 840 845 850 855 860 865 870 875 880 885 890 895 900 905 910 915 920 925 930 935 940 945 950 955 960 965 970 975 980 985 990 995 1000 1005 1010 1015 1020 1025 1030 1035 1040 1045 1050 1055 1060 1065 1070 1075 1080 1085 1090 1095 1100 1105 1110 1115 1120 1125 1130 1135 1140 1145 1150 1155 1160 1165 1170 1175 1180 1185 1190 1195 1200 1205 1210 1215 1220 1225 1230 1235 1240 1245 1250 1255 1260 1265 1270 1275 1280 1285 1290 1295 1300 1305 1310 1315 1320 1325 1330 1335 1340 1345 1350 1355 1360 1365 1370 1375 1380 1385 1390 1395 1400 1405 1410 1415 1420 1425 1430 1435 1440 1445 1450 1455 1460 1465 1470 1475 1480 1485 1490 1495 1500 1505 1510 1515 1520 1525 1530 1535 1540 1545 1550 1555 1560 1565 1570 1575 1580 1585 1590 1595 1600 1605 1610 1615 1620 1625 1630 1635 1640 1645 1650 1655 1660 1665 1670 1675 1680 1685 1690 1695 1700 1705 1710 1715 1720 1725 1730 1735 1740 1745 1750 1755 1760 1765 1770 1775 1780 1785 1790 1795 1800 1805 1810 1815 1820 1825 1830 1835 1840 1845 1850 1855 1860 1865 1870 1875 1880 1885 1890 1895 1900 1905 1910 1915 1920 1925 1930 1935 1940 1945 1950 1955 1960 1965 1970 1975 1980 1985 1990 1995 2000 2005 2010 2015 2020 2025 2030 2035 2040 2045 2050 2055 2060 2065 2070 2075 2080 2085 2090 2095 2100 2105 2110 2115 2120 2125 2130 2135 2140 2145 2150 2155 2160 2165 2170 2175 2180 2185 2190 2195 2200 2205 2210 2215 2220 2225 2230 2235 2240 2245 2250 2255 2260 2265 2270 2275 2280 2285 2290 2295 2300 2305 2310 2315 2320 2325 2330 2335 2340 2345 2350 2355 2360 2365 2370 2375 2380 2385 2390 2395 2400 2405 2410 2415 2420 2425 2430 2435 2440 2445 2450 2455 2460 2465 2470 2475 2480 2485 2490 2495 2500 2505 2510 2515 2520 2525 2530 2535 2540 2545 2550 2555 2560 2565 2570 2575 2580 2585 2590 2595 2600 2605 2610 2615 2620 2625 2630 2635 2640 2645 2650 2655 2660 2665 2670 2675 2680 2685 2690 2695 2700 2705 2710 2715 2720 2725 2730 2735 2740 2745 2750 2755 2760 2765 2770 2775 2780 2785 2790 2795 2800 2805 2810 2815 2820 2825 2830 2835 2840 2845 2850 2855 2860 2865 2870 2875 2880 2885 2890 2895 2900 2905 2910 2915 2920 2925 2930 2935 2940 2945 2950 2955 2960 2965 2970 2975 2980 2985 2990 2995 3000 3005 3010 3015 3020 3025 3030 3035 3040 3045 3050 3055 3060 3065 3070 3075 3080 3085 3090 3095 3100 3105 3110 3115 3120 3125 3130 3135 3140 3145 3150 3155 3160 3165 3170 3175 3180 3185 3190 3195 3200 3205 3210 3215 3220 3225 3230 3235 3240 3245 3250 3255 3260 3265 3270 3275 3280 3285 3290 3295 3300 3305 3310 3315 3320 3325 3330 3335 3340 3345 3350 3355 3360 3365 3370 3375 3380 3385 3390 3395 3400 3405 3410 3415 3420 3425 3430 3435 3440 3445 3450 3455 3460 3465 3470 3475 3480 3485 3490 3495 3500 3505 3510 3515 3520 3525 3530 3535 3540 3545 3550 3555 3560 3565 3570 3575 3580 3585 3590 3595 3600 3605 3610 3615 3620 3625 3630 3635 3640 3645 3650 3655 3660 3665 3670 3675 3680 3685 3690 3695 3700 3705 3710 3715 3720 3725 3730 3735 3740 3745 3750 3755 3760 3765 3770 3775 3780 3785 3790 3795 3800 3805 3810 3815 3820 3825 3830 3835 3840 3845 3850 3855 3860 3865 3870 3875 3880 3885 3890 3895 3900 3905 3910 3915 3920 3925 3930 3935 3940 3945 3950 3955 3960 3965 3970 3975 3980 3985 3990 3995 4000 4005 4010 4015 4020 4025 4030 4035 4040 4045 4050 4055 4060 4065 4070 4075 4080 4085 4090 4095 4100 4105 4110 4115 4120 4125 4130 4135 4140 4145 4150 4155 4160 4165 4170 4175 4180 4185 4190 4195 4200 4205 4210 4215 4220 4225 4230 4235 4240 4245 4250 4255 4260 4265 4270 4275 4280 4285 4290 4295 4300 4305 4310 4315 4320 4325 4330 4335 4340 4345 4350 4355 4360 4365 4370 4375 4380 4385 4390 4395 4400 4405 4410 4415 4420 4425 4430 4435 4440 4445 4450 4455 4460 4465 4470 4475 4480 4485 4490 4495 4500 4505 4510 4515 4520 4525 4530 4535 4540 4545 4550 4555 4560 4565 4570 4575 4580 4585 4590 4595 4600 4605 4610 4615 4620 4625 4630 4635 4640 4645 4650 4655 4660 4665 4670 4675 4680 4685 4690 4695 4700 4705 4710 4715 4720 4725 4730 4735 4740 4745 4750 4755 4760 4765 4770 4775 4780 4785 4790 4795 4800 4805 4810 4815 4820 4825 4830 4835 4840 4845 4850 4855 4860 4865 4870 4875 4880 4885 4890 4895 4900 4905 4910 4915 4920 4925 4930 4935 4940 4945 4950 4955 4960 4965 4970 4975 4980 4985 4990 4995 5000 5005 5010 5015 5020 5025 5030 5035 5040 5045 5050 5055 5060 5065 5070 5075 5080 5085 5090 5095 5100 5105 5110 5115 5120 5125 5130 5135 5140 5145 5150 5155 5160 5165 5170 5175 5180 5185 5190 5195 5200 5205 5210 5215 5220 5225 5230 5235 5240 5245 5250 5255 5260 5265 5270 5275 5280 5285 5290 5295 5300 5305 5310 5315 5320 5325 5330 5335 5340 5345 5350 5355 5360 5365 5370 5375 5380 5385 5390 5395 5400 5405 5410 5415 5420 5425 5430 5435 5440 5445 5450 5455 5460 5465 5470 5475 5480 5485 5490 5495 5500 5505 5510 5515 5520 5525 5530 5535 5540 5545 5550 5555 5560 5565 5570 5575 5580 5585 5590 5595 5600 5605 5610 5615 5620 5625 5630 5635 5640 5645 5650 5655 5660 5665 5670 5675 5680 5685 5690 5695 5700 5705 5710 5715 5720 5725 5730 5735 5740 5745 5750 5755 5760 5765 5770 5775 5780 5785 5790 5795 5800 5805 5810 5815 5820 5825 5830 5835 5840 5845 5850 5855 5860 5865 5870 5875 5880 5885 5890 5895 5900 5905 5910 5915 5920 5925 5930 5935 5940 5945 5950 5955 5960 5965 5970 5975 5980 5985 5990 5995 6000 6005 6010 6015 6020 6025 6030 6035 6040 6045 6050 6055 6060 6065 6070 6075 6080 6085 6090 6095 6100 6105 6110 6115 6120 6125 6130 6135 6140 6145 6150 6155 6160 6165 6170 6175 6180 6185 6190 6195 6200 6205 6210 6215 6220 6225 6230 6235 6240 6245 6250 6255 6260 6265 6270 6275 6280 6285 6290 6295 6300 6305 6310 6315 6320 6325 6330 6335 6340 6345 6350 6355 6360 6365 6370 6375 6380 6385 6390 6395 6400 6405 6410 6415 6420 6425 6430 6435 6440 6445 6450 6455 6460 6465 6470 6475 6480 6485 6490 6495 6500 6505 6510 6515 6520 6525 6530 6535 6540 6545 6550 6555 6560 6565 6570 6575 6580 6585 6590 6595 6600 6605 6610 6615 6620 6625 6630 6635 6640 6645 6650 6655 6660 6665 6670 6675 6680 6685 6690 6695 6700 6705 6710 6715 6720 6725 6730 6735 6740 6745 6750 6755 6760 6765 6770 6775 6780 6785 6790 6795 6800 6805 6810 6815 6820 6825 6830 6835 6840 6845 6850 6855 6860 6865 6870 6875 6880 6885 6890 6895 6900 6905 6910 6915 6920 6925 6930 6935 6940 6945 6950 6955 6960 6965 6970 6975 6980 6985 6990 6995 7000 7005 7010 7015 7020 7025 7030 7035 7040 7045 7050 7055 7060 7065 7070 7075 7080 7085 7090 7095 7100 7105 7110 7115 7120 7125 7130 7135 7140 7145 7150 7155 7160 7165 7170 7175 7180 7185 7190 7195 7200 7205 7210 7215 7220 7225 7230 7235 7240 7245 7250 7255 7260 7265 7270 7275 7280 7285 7290 7295 7300 7305 7310 7315 7320 7325 7330 7335 7340 7345 7350 7355 7360 7365 7370 7375 7380 7385 7390 7395 7400 7405 7410 7415 7420 7425 7430 7435 7440 7445 7450 7455 7460 7465 7470 7475 7480 7485 7490 7495 7500 7505 7510 7515 7520 7525 7530 7535 7540 7545 7550 7555 7560 7565 7570 7575 7580 7585 7590 7595 7600 7605 7610 7615 7620 7625 7630 7635 7640 7645 7650 7655 7660 7665 7670 7675 7680 7685 7690 7695 7700 7705 7710 7715 7720 7725 7730 7735 7740 7745 7750 7755 7760 7765 7770 7775 7780 7785 7790 7795 7800 7805 7810 7815 7820 7825 7830 7835 7840 7845 7850 7855 7860 7865 7870 7875 7880 7885 7890 7895 7900 7905 7910 7915 7920 7925 7930 7935 7940 7945 7950 7955 7960 7965 7970 7975 7980 7985 7990 7995 8000 8005 8010 8015 8020 8025 8030 8035 8040 8045 8050 8055 8060 8065 8070 8075 8080 8085 8090 8095 8100 8105 8110 8115 8120 8125 8130 8135 8140 8145 8150 8155 8160 8165 8170 8175 8180 8185 8190 8195 8200 8205 8210 8215 8220 8225 8230 8235 8240 8245 8250 8255 8260 8265 8270 8275 8280 8285 8290 8295 8300 8305 8310 8315 8320 8325 8330 8335 8340 8345 8350 8355 8360 8365 8370 8375 8380 8385 8390 8395 8400 8405 8410 8415 8420 8425 8430 8435 8440 8445 8450 8455 8460 8465 8470 8475 8480 8485 8490 8495 8500 8505 8510 8515 8520 8525 8530 8535 8540 8545 8550 8555 8560 8565 8570 8575 8580 8585 8590 8595 8600 8605 8610 8615 8620 8625 8630 8635 8640 8645 8650 8655 8660 8665 8670 8675 8680 8685 8690 8695 8700 8705 8710 8715 8720 8725 8730 8735 8740 8745 8750 8755 8760 8765 8770 8775 8780 8785 8790 8795 8800 8805 8810 8815 8820 8825 8830 8835 8840 8845 8850 8855 8860 8865 8870 8875 8880 8885 8890 8895 8900 8905 8910 8915 8920 8925 8930 8935 8940 8945 8950 8955 8960 8965 8970 8975 8980 8985 8990 8995 9000 9005 9010 9015 9020 9025 9030 9035 9040 9045 9050 9055 9060 9065 9070 9075 9080 9085 9090 9095 9100 9105 9110 9115 9120 9125 9130 9135 9140 9145 9150 9155 9160 9165 9170 9175 9180 9185 9190 9195 9200 9205 9210 9215 9220 9225 9230 9235 9240 9245 9250 9255 9260 9265 9270 9275 9280 9285 9290 9295 9300 9305 9310 9315 9320 9325 9330 9335 9340 9345 9350 9355 9360 9365 9370 9375 9380 9385 9390 9395 9400 9405 9410 9415 9420 9425 9430 9435 9440 9445 9450 9455 9460 9465 9470 9475 9480 9485 9490 9495 9500 9505 9510 9515 9520 9525 9530 9535 9540 9545 9550 9555 9560 9565 9570 9575 9580 9585 9590 9595 9600 9605 9610 9615 9620 9625 9630 9635 9640 9645 9650 9655 9660 9665 9670 9675 9680 9685 9690 9695 9700 9705 9710 9715 9720 9725 9730 9735 9740 9745 9750 9755 9760 9765 9770 9775 9780 9785 9790 9795 9800 9805 9810 9815 9820 9825 9830 9835 9840 9845 9850 9855 9860 9865 9870 9875 9880 9885 9890 9895 9900 9905 9910 9915 9920 9925 9930 9935 9940 9945 9950 9955 9960 9965 9970 9975 9980 9985 9990 9995 9999

intensiv miteinander gemischt. In dieser Zeit ist auch ein Großteil des in den Kupfer-Elektrolytlösungen enthaltenen Arsens in die organische Phase übergegangen.

Ein weiterer wichtiger Parameter für die extrahierte Menge der Störelemente liegt in der Konzentration an Hydroxamsäuren der allgemeinen Formel (I) oder deren Gemischen. Die Menge an Extraktant in der organischen Phase wird dadurch begrenzt, daß bei hohen Konzentrationen der Hydroxamsäuren (I) in der organischen Phase die Viskosität während der Beladung mit den Störelementen so stark ansteigt, daß bei einer kontinuierlichen Verfahrensweise eine effiziente Vermischung der beiden Phasen nicht mehr gewährleistet werden kann. Außerdem wird, wie oben beschrieben, die Trennung der organischen von der wäßrigen Phase mit steigender Viskosität wesentlich erschwert. Daher ist es erfundungsgemäß bevorzugt, in dem erfundungsgemäßen Verfahren organische Lösungsmittel wie Kerosine oder deren Mischungen zu verwenden, die eine oder mehrere Hydroxamsäuren der allgemeinen Formel (I) in einer Konzentration von 0,1 bis 2,0 mol/l organische Phase, bevorzugt in einer Konzentration von 0,5 bis 1,0 mol/l organischer Phase, enthalten.

Die Temperatur, bei der die beiden Phasen miteinander in Kontakt gebracht werden, liegt üblicherweise im Bereich von 20 bis 70 °C, bevorzugt im Bereich von 30 bis 60 °C. Aus dem Verfahrensgang abgezogene Elektrolyt-Lösungen weisen verfahrensbedingt Temperaturen im Bereich von 50 bis 70 °C auf. Bei kontinuierlicher Verfahrensweise ist also ein gesondertes Erwärmen der Mischungen im Mixer nicht mehr erforderlich. Bei einer Temperatur im genannten Bereich werden beide Phasen intensiv miteinander gemischt. Dies kann beispielsweise dadurch geschehen, daß man sie in kontinuierlicher Verfahrensweise einem sogenannten "Mixer-Settler" zuführt, sie in diesem bei der angegebenen Temperatur über die angegebene Zeit miteinander vermischt und die Phasen im Settler abtrennen läßt.

Man zieht in einem nachfolgenden dritten Verfahrensschritt die organische Phase, die eine oder mehrere Hydroxamsäuren der allgemeinen Formel (I) und die extrahierten Störelemente Arsen, Antimon, Bismut und Eisen enthält, von der wäßrigen Phase ab.

Im vierten Verfahrensschritt wird die organische, Störelementbeladene Phase mit Wasser über eine ausreichende Kontaktierungszeit reextrahiert. Schon bei einmaliger Durchführung dieses Verfahrensschritts kommt es zu einer Reextraktion des Störelements Arsen in die Wasserphase. Hierbei hängen die Verfahrensparameter von Art (Oxidationsstufe) und Menge des in der Organophase vorhandenen Arsens ab. Beispielsweise werden As(III)-Ionen vergleichsweise rascher als As(V)-Ionen in die Wasserphase reextrahiert. Dies ist im folgenden durch Beispiele erläutert.

Die Kontaktierungszeit beeinflußt die Verteilung der Störmetalle zwischen der organischen und der wäßrigen Phase. Unter einer ausreichenden Kontaktierungszeit hat sich bei der vorliegenden Erfindung eine Zeit von 1 bis 20 min, vorzugsweise 10 bis 15 min als zweckmäßig erwiesen, während der die beiden Phasen miteinander vermischt werden. Die Temperatur, bei der die beiden Phasen miteinander in Kontakt gehalten werden sollten, liegt üblicherweise im Bereich von 20 bis 80 °C, vorzugsweise 50 bis 70 °C. Das Volumenverhältnis organische Phase zu zugefügter Wasserphase sollte möglichst so eingestellt werden, daß die organische Phase mit einer solchen Menge Wasser kontaktiert wird, daß eine Phasentrennung nach der Reextraktion grundsätzlich noch möglich ist, um so eine wäßrige Phase mit möglichst hohem Störmetallgehalt zu erhalten, die ohne Aufkonzentrieren der Wasserphase aufgearbeitet werden kann.

Vorzugsweise setzt man so zu 100 Volumen-Teilen der organischen Phase 5 bis 2 000 Volumen-Teile Wasserphase hinzu.

Durch die Einstellung des pH-Wert-Bereichs auf schwachsauer bzw. starksauer ist es schließlich möglich, einen Teil des Hauptbestandteils an Störmetall Arsen, entweder spezifisch oder einen Teil des Hauptbestandteils Arsen in Kombination mit Antimon in die Wasserphase zu überführen.

Bei einem pH-Wert von 0 bis 6, vorzugsweise 1,5 bis 4; erhält man bei der Reextraktion eine nahezu ausschließlich Arsenionen enthaltende wäßrige Lösung. Im Falle von As(III)-Ionen kann eine direkte Ausfällung als Arsentrioxid, gegebenenfalls nach Aufkonzentrieren, erfolgen. Wird dagegen As(V)-Ion in die Wasserphase reextrahiert, so ist vor der Fällung eine Reduktion notwendig.

Bei einem pH-Wert von 3 bis 6, vorzugsweise 4 bis 6, erhält man bei der Reextraktion in der wäßrigen Phase eine Metallionenmischung, die neben dem Hauptbestandteil Arsen als Nebenbestandteil Antimon enthält.

In dem fünften Verfahrensschritt wird das in die Wasserphase reextrahierte Störmetall gegebenenfalls in an sich bekannter Weise reduktiv ausgefällt und als Nebenprodukt aufgearbeitet. Dies geschieht bei starksauren wäßrigen Lösungen, die wie vorstehend beschrieben Arsen(V)-Ionen enthalten, durch Zugabe eines Reduktionsmittels, beispielsweise Schwefeldioxid oder Schwefelwasserstoff. Das hierbei erhaltene reine Prezipitat aus Ars entrioxid oder Arsentsulfid kann in an sich bekannter Weise weiterverarbeitet werden.

Bei den sauren wäßrigen Lösungen, die neben dem Hauptbestandteil Arsen als Nebenbestandteil

Antimon enthalten, müssen die Komponenten zunächst in an sich bekannter Weise aufgetrennt und daraufhin zu Arsen bzw. Antimonverbindungen weiterverarbeitet werden. Die Elemente Arsen und Antimon sind für bestimmte technische Anwendungen, beispielsweise für die Elektronikindustrie, von besonderem Interess.

5. Der sechste Schritt des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, die organische Phase mit einem Sulfidierungsmittel zu versetzen. Dieser Verfahrensschritt ist in dem erfindungsgemäßen Verfahren insoweit von Bedeutung, als die Extraktion der Störelemente aus Wertmetall-Elektrolytlösungen bei sehr hohen Mineralsäurekonzentrationen (z.B. 150 bis 250 g H₂SO₄/l) erfolgt. Eine üblicherweise für die Reextraktion von Störelementen mögliche Erhöhung der Säurekonzentration schiedet für die Abtrennung der Störelemente aus derart sauren Lösungen praktisch aus. Außerdem kann auch eine Reextraktion der Störelemente durch Behandlung der organischen Phase mit alkalischen Lösungen nicht erfolgen, da die Hydroxamsäuren der allgemeinen Formel (I), insbesondere im stärker alkalischen Bereich, nicht genügend stabil sind. Die entsprechend dem erfindungsgemäßen Verfahren direkt an der beladenen organischen Phase durchführbare Sulfidfällung der Störelemente umgeht in einfacher und überraschender Weise die Notwendigkeit einer Reextraktion der Störelemente aus der organischen Phase durch Behandlung mit stark sauren oder stark alkalischen wässrigen Lösungen.

Als Sulfidierungsmittel eignen sich in dem erfindungsgemäßen Verfahren Schwefelwasserstoff (H₂S)-Gas und/oder wasserfreies Natriumsulfid oder Natriumhydrogensulfid. Vorzugsweise wird Schwefelwasserstoff verwendet. Dieser ist für den Fällungsschritt besonders gut geeignet, da er zwei Funktionen gleichzeitig ausübt: Zum einen wirkt H₂S als Reagens für die Fällung von Arsen, Antimon und Bismut aus der organischen Phase, zum anderen regeneriert er (aufgrund seiner "sauren" Eigenschaften) das Extraktionsreagens (die Hydroxamsäure(n)) der allgemeinen Formel (I).

Bei der Anwendung der direkten Sulfidfällung aus der organischen Phasen unter Einsatz von Schwefelwasserstoff sind als wichtige kontrollierende Verfahrensparameter der Schwefelwasserstoffdruck, die Temperatur während des Fällungsvorganges sowie die Reaktionszeit zu nennen. Die genannten Parameter können in großer Bandbreite variiert werden: Zur Fällung der Sulfide der Störelemente ist die Zugabe einer stöchiometrischen oder geringfügig Überstöchiometrischen Menge gasförmigen Schwefelwasserstoffs ausreichend. Diese wird dadurch bewirkt, daß H₂S in der anhand der Mengen der Störelemente im Elektrolyten vorberechneten Menge eingeleitet und das Reaktionssystem mit einem Inertgas, z.B. N₂, beaufschlagt wird. Es ist jedoch auch möglich, den H₂S-Druck im Verlaufe des Fällungsvorganges auf einen Wert von 0,1 bis 50 bar, bevorzugt auf einen Wert im Bereich von 0,5 bis 1 bar, einzustellen. Ein H₂S-Überdruck begünstigt insbesondere die Fällung der Arsensulfide. Bei Anwendung eines geringen Überdrucks (1 bis 3 bar) kann die Fällungsreaktion in einem geeigneten Glasgefäß durchgeführt werden; der Einsatz aufwendiger Metall-Autoklaven ist also nicht erforderlich. Möchte man dagegen höhere Drücke (4 bar und höher) anwenden, so ist im allgemeinen die Verwendung eines Autoklaven erforderlich. Vorteilhaft ist jedoch, daß der Einsatz hoch-korrosionsbeständiger und damit teurer Autoklaven-Materialien (z.B. Hasteloy-Stähle) nicht notwendig ist; es können Autoklaven aus üblichen Stählen (beispielsweise V4A-Stählen) verwendet werden.

Die Vollständigkeit der Fällung wird auch durch einen weiteren Verfahrensparameter, nämlich die Temperatur, beeinflußt. Bei höheren Reaktionstemperaturen, die bevorzugt im Bereich zwischen 40 und 90 °C, besonders bevorzugt zwischen 60 und 80 °C, liegen, wird eine vollständige Fällung der Sulfide der Störelemente Arsen, Antimon und Bismut in der organischen Phase erreicht.

Der dritte Verfahrensparameter, die Reaktionszeit, ist ebenfalls von Bedeutung für die Vollständigkeit der Fällung und entspricht im wesentlichen der Verweilzeit der organischen Phase im Reaktionsgefäß während der Einleitung von H₂S. Die Reaktionszeit muß in Abhängigkeit von den anderen genannten Parametern eingestellt werden und liegt in bevorzugten Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Verfahrens bei 1 bis 60 min, bevorzugt bei 5 bis 20 min.

Eine Abstimmung der sich gegenseitig beeinflussenden Parameter der Sulfidierungsreaktion kann durch wenige einfache Versuche erfolgen. Besonders haben sich bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens eine Reaktionsführung bei 0,5 bar H₂S-Druck, eine Reaktionszeit von 15 min und eine Temperatur der beladenen Organophase beim Einleiten des Schwefelwasserstoffs von 80 °C bewährt. Bei diesen Reaktionsbedingungen werden die Störelemente Antimon und Bismut zu 100 % und Arsen zu einem großen Teil (80 % und höher) gefällt. Für eine komplette Ausfällung des Arsens ist gegebenenfalls eine weitere Druckerhöhung über diesen besonders bevorzugten Bereich hinaus oder eine entsprechend längere Reaktionszeit erforderlich.

66. Durch Einleiten von H₂S in die Organophase werden die Störelemente Arsen, Antimon und Bismut als Sulfide gefällt und können nach abgeschlossener Fällung auf an sich bekannten Wegen im siebten Verfahrensschritt von der Organophase abgetrennt werden. Dies geschieht üblicherweise dadurch, daß die Organophase über ein Filter geeigneter Größe filtriert oder auch zentrifugiert wird. Es ist jedoch auch

möglich, die gebildeten Sulfid-Fällungen des Arsen, Antimons und Bismuts im Reaktionsmedium sich absetzen zu lassen und die Überstehende Organophase zu dekantieren. Welcher Weg der Abtrennung im einzelnen gewählt wird, hängt von der Konsistenz der gebildeten Sulfid-Fällungen und von weiteren Verfahrensparametern ab und ist ohne kritischen Einfluß auf die Vollständigkeit der Wiedergewinnung der Störelemente. Um die gefällten Sulfide von Rückständen organischer Komponenten zu befreien ist es möglich, sie mit jedem beliebigen organischen Lösungsmittel, beispielsweise mit Kohlensäuerstoffen der oben angegebenen Art oder auch mit anderen, für derartige Waschzwecke geeigneten Lösungsmitteln, wie Aceton, flüchtigen Estern o.ä., zu waschen. Dadurch läßt sich eine vollständige Abtrennung organischer Komponenten vom Filterkuchen erreichen.

In diesem Zusammenhang ist es für den Fachmann klar, daß die Verfahrensschritte Reextraktion mit Wasser und Sulfidfällung auch ausgetauscht werden können.

Außerdem ist es erwünscht, für die nachfolgende Abtrennung des Eisens aus der Organophase möglichst das gesamte darin gelöste H_2S zu entfernen. Es wird deswegen als vorteilhaft angesehen, nach der Abfiltration der ausgefällten Sulfide und vor dem oben beschriebenen Schritt des Waschens mit einem organischen Lösungsmittel den Filterkuchen gegebenenfalls mit einer Säure, vorzugsweise einer Mineralsäure, wie Schwefelsäure, zu behandeln. Vorzugsweise wird die nach der Sulfidfällung erhaltene Organophase mit einem Inertgas erschöpfend durch Ausblasen gespült. Dadurch werden gelöste oder überschüssige Restmengen von H_2S vollständig ausgetrieben. Die Behandlung kann auch durch Kontaktierung des Filterkuchens mit der Mineralsäure in einem separaten geschlossenen Gefäß unter intensiver Vermischung erfolgen. Eine kontinuierliche Ausbildung dieses Waschschrittes ist möglich, wobei die verwendete Mineralsäure dann im Kreislauf geführt und für den Reinigungsschritt nachfolgender Chargen zur Verfügung gestellt werden kann.

Wie bereits oben erwähnt, wird das durch eine oder mehrere Hydroxamsäuren (I) aus der Wertmetall-Elektrolytlösung in die Organophase überführte Eisen unter den oben näher definierten Bedingungen nicht gefällt. Eine Reextraktion des Eisens durch Behandlung der Organophase mit basischen wäßrigen Lösungen ist aufgrund der geringen Stabilität der Extraktanden (Hydroxamsäuren) nicht möglich, ohne einen Großteil zu verlieren.

Wenn eine Abtrennung des Eisens aus der Organophase erwünscht ist, wird dies erfindungsgemäß im achten Verfahrensschritt dadurch bewirkt, daß man die Organophase nach der Abtrennung der anderen Störelemente als Sulfide und einer Entfernung überschüssigen Schwefelwasserstoffs mit einem wasserlöslichen Komplexbildner für Eisen unmittelbar oder mit einer wäßrigen Lösung eines derartigen Komplexbildners versetzt. Als wasserlösliche Komplexbildner für Eisen werden Verbindungen aus der Gruppe Chlorwasserstoff, Oxalsäure oder P-organische Säuren, insbesondere Hydroxyethandiphosphonsäure (HEDP) bevorzugt, also solche Komplexbildner, von denen eine hohe Affinität zum Eisen bekannt ist. Von diesen sind Oxalsäure oder Chlorwasserstoff besonders bevorzugt.

Die Abtrennung des Eisens als anorganischer Chloro-Komplex oder Oxalat bzw. Phosphonat ist, wie auch die anderen Schritte, von der Konzentration des Komplexbildners in der Organophase oder - bei Zugabe wäßriger Lösungen des Komplexbildners - in der wäßrigen Phase, der Behandlungszeit der Organophase mit dem Komplexbildner oder seiner wäßrigen Lösung sowie der Reaktionstemperatur abhängig; wie oben schon angegeben, stehen die genannten Verfahrensparameter auch in einer wechselseitigen Abhängigkeit. Es hat sich in der Praxis gezeigt, daß die Konzentration an wasserlöslichem Komplexbildner für Eisen in der Organophase oder der wäßrigen Phase mit Vorteil bei Werten von 0,1 bis 2 mol des Komplexbildners pro Liter, bevorzugt bei einer Konzentration von 0,5 bis 1 mol des Komplexbildners pro Liter, liegen kann. Bei kontinuierlicher Betriebsweise des Eisen-Komplexierungs-Schrittes, die bevorzugt in einem Mixer-Settler durchgeführt wird, sind bei solchen Komplexbildnerkonzentrationen Kontaktierungszeiten von 1 bis 20 min, bevorzugt von über 5 bis 15 min, erforderlich. Diese Behandlungszeiten gelten für eine Durchführung des Komplexierungsschrittes bei Raumtemperatur und können entsprechend reduziert werden, wenn die Temperatur angehoben wird. Besonders bevorzugt ist es, die Organophase mit 1 mol Oxalsäure oder HEDP pro Liter Organophase oder wäßrige Phase über eine Kontaktierungszeit von 15 min in einem Mixer-Settler zu behandeln. Bei einer solchen Behandlungsweise kann aus der Organophase, die die Sulfid-Fällungsstufe durchlaufen hatte und die danach noch 0,6 g Eisen/l enthielt, der Eisengehalt bis auf 0,07 g/l, d.h. um nahezu eine Zehnerpotenz, reduziert werden.

Wenn der Komplexbildner unmittelbar der Organophase zugesetzt wird, wird der auf dem oben beschriebenen Wege gebildete Eisenkomplex auf an sich bekanntem Wege in einem neunten Verfahrensschritt mit Wasser aus der Organophase reextrahiert. Dazu wird die Organophase mit einer ausreichenden Menge Wasser in innigen Kontakt gebracht, wobei aufgrund der guten Wasserlöslichkeit des Eisenkomplexes ein vollständiger Übergang in die wäßrige Phase beobachtet wird. Bei Zugabe wäßriger Komplexbildner-Lösungen enthalten diese nach inniger Vermischung mit und anschließender Separierung

von der Organophase nahezu das gesamte aus den Elektrolyse-Lösungen extrahierte Eisen. Aus dieser wäßrigen Phase kann nach an sich bekannten Methoden das Eisen, sofern erwünscht, wiedergewonnen werden.

Bei der Verwendung von Chlorwasserstoff als wasserlöslichem Komplexbildner für Eisen wird das in der

- 5 Organophase enthaltene Eisen vollständig in einen anorganischen Chlorokomplex überführt. Um eine Recyclisierung der organischen Phase und der darin enthaltenen Hydroxamsäuren und damit Bereitstellung für einen neuen Extraktionszyklus zu ermöglichen, muß die Organophase weitgehend, wenn nicht vollständig, von Chlorwasserstoff bzw. freien Chloridionen befreit werden. Dazu wird nach Überführung des in der Organophase gelösten Eisens in die anionische Komplexform durch Zusatz einer ausreichenden Menge 10 Chlorwasserstoff die Organophase mit einem sekundären Amin als flüssigem Ionenaustauscher, beispielsweise mit dem unter dem Handelsnamen "Amberlite^R LA2" erhältlichen Ionenaustauscher, erneut extrahiert. Das auf diese Weise extrahierte Eisen kann mit Wasser anschließend wieder reextrahiert werden. Die Organophase wird anschließend mit Wasser chloridfrei gewaschen, um sie und die darin enthaltenen Hydroxamsäuren für eine erneute Verwendung im Extraktionskreislauf brauchbar zu machen. Eine bis zwei 15 Stufen des Waschens mit Wasser bewirken eine Absenkung des Chloridgehaltes in der Organophase unter 50 ppm, bei kontrollierter Verwendung des eingeleiteten Chlorwasserstoffs sogar unter 30 ppm. Bevorzugt wird eine Absenkung des Chloridgehalts in der Organophase auf wenige ppm. Die resultierende, die Hydroxamsäure(n) enthaltende Organophase kann anschließend unmittelbar wieder zur Extraktion der Störelemente eingesetzt werden.
- 20 Die Fällung des Eisens kann außer durch Zusatz gasförmigen Chlorwasserstoffs auch dadurch erfolgen, daß man die Organophase mit wäßriger Chlorwasserstoffsäure (Salzsäure) behandelt, wobei sich in der Praxis der Einsatz von 1 bis 12-molarer HCl, vorzugsweise von 3 bis 8-molarer HCl, bewährt hat. Insgesamt ist hinsichtlich der Konzentration an Chlorwasserstoff sicherzustellen, daß die Menge der als wasserlösliche Komplexbildner anzusehenden Chloridionen im oben angegebenen Bereich, also bei 0,1 bis 2 mol des 25 Komplexbildners pro Liter organischer Phase, liegt. Dabei wird sichergestellt, daß das gesamte Eisen in die Form eines anorganischen Chloro-Komplexes überführt wird. Dieser wird dann nach Zusatz von Wasser mit der wäßrigen, anorganischen Phase von der Organophase abgetrennt und enthält das gesamte, vorher mit der Organophase extrahierte Eisen.

Auch in diesem Fall erweist es sich als sehr vorteilhaft, daß die Hydroxamsäuren der allgemeinen

- 30 Formel (I) keine nennenswerten Mengen freier Salzsäure (ähnlich wie oben für H₂SO₄ angegeben) extrahieren. Außerdem werden durch die Reextraktion des Eisens in Form eines Chlorokomplexes keine schwer wasserlöslichen Chloridsalze gebildet, die dann durch Behandlung der Organophase mit Wasser nicht entfernt wären.

Prinzipiell läßt sich der Verfahrensschritt der Komplexierung des Eisens auch mit in den Schritt der

- 35 Fällung der Störelemente Arsen, Antimon und Bismut als Sulfide aus der beladenen organischen Phase einbeziehen. Es müssen dann die entsprechenden Reextraktionsmittel zusammen mit der Organophase im Fällungsgefäß, das bei hohem Druck des einzuleitenden Schwefelwasserstoffs auch ein Autoklav sein kann, vorgelegt werden. Die Fällungsreaktion der Elemente Arsen, Antimon und Bismut läuft dann genauso ab, wie dies oben für die separate Trennung beschrieben wurde. Die Elemente Arsen, Antimon und Bismut 40 werden als schwer lösliche Sulfide gefällt, und Eisen wird in diesem Fall gleichzeitig in das jeweils verwendete Reextraktionsmedium (wäßrige Komplexbildnerphase) überführt. Bei Anwendung von Chlorwasserstoff als Reextraktionsmedium ist allerdings dann im Vergleich zur vorher beschriebenen getrennten Aufarbeitung der Eisenkomplexe der Einsatz von korrosionsbeständigen Autoklavmaterialien erforderlich, da Chlorwasserstoff die weniger korrosionsbeständigen Stähle angreift.

- 45 In ähnlicher Weise kann auch der Verfahrensschritt der Eisen-Reextraktion der Sulfidfällung vorgeschaltet werden. Wird z.B. wäßrige HCl als Komplexbildner für Eisen verwendet, so enthält dann die reextrahierte Eisenphase zusätzlich noch Antimon und auch noch geringe Mengen an Arsen. Dies bedeutet, daß man aus der gewonnenen wäßrigen chloridischen Phase das Eisen nicht ohne weiteres, d.h. ohne eine Abtrennung von Antimon und Arsen, reextrahieren kann. Aus diesen Gründen ist die zuerst beschriebene Verfahrensweise, also die Reihenfolge Sulfidfällung - Abtrennung der Sulfide - nachfolgende oder gemeinsame Eisenreextraktion und/oder Eisen-Reextraktion, bevorzugt.

Im letzten Schritt des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die nach der Abtrennung der genannten Störelemente verbleibende wäßrige Phase auf an sich bekannten Wegen aufgearbeitet. Dies kann im Falle der Aufarbeitung von Kupfer-Elektrolytlösungen z.B. darin bestehen, daß - in Abhängigkeit von den für die

- 55 Verhüttung des Kupfers eingesetzten Erzen - noch weitere Störelemente, beispielsweise Nickel, entfernt werden. Außerdem ist an dieser Stelle streng darauf zu achten, daß die erhaltene Organophase im wesentlichen nur aus den verwendeten Lösungsmitteln bzw. Extraktionsmitteln und den Extraktanden, d.h. einer oder mehrerer der oben genannten Hydroxamsäuren der allgemeinen Formel (I), besteht. Eine solche

Organophase ist dann unmittelbar für den Wiedereinsatz im Extraktionskreislauf geeignet. Gegebenenfalls kann sie mit den erforderlichen Mengen an Extraktand, d.h. an einer oder mehreren der oben genannten Hydroxamsäuren der allgemeinen Formel (I) nachgeschärft werden und wird dann anschließend unmittelbar in den Extraktionsgang recycelt. Die genannte Verfahrensweise kann kontinuierlich dadurch erfolgen, daß permanent eine bestimmte Menge der Kupfer-Raffinations-Elektrolytlösung aus der Elektrolysevorrichtung abgezogen und den oben beschriebenen Verfahrensteilschritten unterzogen wird. Es ist jedoch auch möglich, diskontinuierlich zu arbeiten und die Mengen der Kupfer-Raffinations-Elektrolytlösung in kleinen Teilmengen abzuziehen und die mit den Störelementen beladene organische Phase in einem Tank zu sammeln. Die gesammelten Mengen der beladenen Organophase werden dann gemeinsam den oben beschriebenen Fällungs- und Reextraktionsschritten unterworfen.

10 Die Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele näher erläutert.

Beispiel 1

15

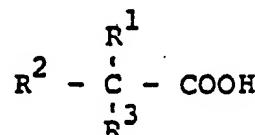
Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren kann die Extraktion der Störelemente aus einer Praxis-Elektrolytlösung (entnommen einer Kupferraftionselektrolyse) in kontinuierlicher Weise in einem Mixer-Settler durchgeführt werden. In Abhängigkeit von der Zusammensetzung der eingesetzten Elektrolyt-Lösung (in g/l: 12,0 As, 0,030 Bi, 0,52 Sb, 0,30 Fe, 45 Cu, 10 Ni und 160 H₂SO₄) und den oben bei den Verfahrensteilschritten beschriebenen relevanten Parametern ist nur eine einstufige Extraktion erforderlich.

20

Als organisches Lösungsmittel bzw. Extraktionsmittel wurde das im Handel unter dem Namen "Escald^R 100" erhältliche Kerosin der Firma Esso verwendet.

Die eingesetzte Hydroxamsäure war aus einem Gemisch von Carbonsäuren der Formel

25



30

hergestellt worden, in der die Summe der Zahl der C-Atome der Substituenten R¹, R² und R³ im Bereich zwischen 7 und 17 lag (Handelsprodukt Versatic^R 1019 der Firma Shell). Die Konzentration an Extraktand in der organischen Phase lag bei 0,5 mol/l.

35

Die organische Phase wies folgende Störmetallkonzentrationen auf (in g/l): 6,5 As, 0,52 Sb, 0,03 Bi und 0,30 Fe.

In einem einstufigen Schüttelversuch (O/A-Verhältnis 1 : 1) wurde bei verschiedenen in Tabelle 1 angegebenen Temperaturen, Verweilzeiten und pH-Werten eine Reextraktion der vier Störelemente As, Sb, Bi und Fe durchgeführt.

40

Die zwei erstgenannten Elemente wurden nach Trennung der organischen von der wässrigen Elektrolytphase durch Reextraktion der Organophase mit einer Wasserphase teilweise in die Wasserphase überführt, wobei man in starksaurem Milieu (pH 1,9 - 4,0) bis zu 45 Gew.-% des Hauptstörelements Arsen und in mit Base eingestelltem schwachsaurer Milieu (pH 4 - 6) neben einem Teil des Hauptstörelements Arsen bis zu 37 Gew.-% Antimon reextrahiert. Die Ergebnisse der einstufigen Schütteltests in Abhängigkeit von der Temperatur der Verweilzeit und dem pH-Wert sind in nachstehender Tabelle 1 dokumentiert.

50

55

Tabelle 1

T mp. (°C)	Verweilzeit (min)	pH (gemessen nach Reextraktion)	% Re xtraktion			
			As	Sb	Bi	Fe
20	60	2,3	10	3	0	0
60	10	—	12	2	0	0
60	20	—	25	0	0	0
60	30	—	27	0	0	0
60	60	2,0	32	3	0	0
80	5	2,0	23	4	0	0
80	10	1,9	35	3	0	0
80	20	1,9	40	3	0	0
80	30	1,9	40	3	0	0
		mit NaOH eingestellt				
80	10	3,0	43	5	0	0
80	10	4,0	45	32	0	0
80	10	5,0	36	32	0	0
80	10	6,0	21	37	0	0

Beispiel 2

Eine Praxis-Elektrolytlösung gemäß Beispiel 1 mit den Störelementen Arsen, Antimon, Bismut und Eisen wurde zunächst mit 0,5-molarer Hydroxamsäure aus Versatic^R 1019 in Escald^R 100 wie vorstehend beschrieben extrahiert. Daraufhin wurde die nach der Extraktion erhaltene Organophase mit einer gleichen Volumenmenge an frischem Wasser bei einer Temperatur von 80 °C einer mehrstufigen Reextraktion von jeweils 15 min ausgesetzt, wobei die in Tabelle 2 dokumentierten Ergebnisse erhalten wurden.

Tabelle 2

Stufe	pH (n. Reextraktion)	% Reextraktion			
		As	Sb	Bi	Fe
1	1,9	35	2	0	0
2	2,0	49	2	0	0
3	2,1	60	6	0	0
4	2,4	63	6	0	0
5	2,6	66	4	0	0

Beispiel 3

Eine Praxis-Elektrolytlösung gemäß Beispiel 1 wurde zunächst mit 0,5-molarer Hydroxamsäure aus Versatic^R 1019 in Escald^R wie oben beschrieben extrahiert. Daraufhin wurde durch Reextraktion mit Wasser bei 80 °C und einer jeweiligen Verweilzeit von 15 min bei unterschiedlichen Volumenverhältnissen organische : wässrige Phase die Reextraktionsisotherme ermittelt. Die Ergebnisse sind in nachstehender Tabelle 3 dokumentiert.

Tabelle 3

5	O/A Verh.	Gehalt in organischer Phase (g/l)				Gehalt in wässriger Phase (g/l)			
		As	Sb	Bi	Fe	As	Sb	Bi	Fe
10	1 : 5	3,1	0,51	0,029	0,30	≤ 0,2	0,0077	< 0,002	< 0,001
	1 : 3	3,5	0,51	0,029	0,31	0,7	0,017	< 0,002	< 0,001
	1 : 1	4,1	0,52	0,030	0,31	3,0	0,019	< 0,002	< 0,001
	3 : 1	4,9	0,51	0,030	0,30	6,0	0,033	< 0,002	< 0,001
	5 : 1	5,4	0,52	0,030	0,30	7,9	0,058	< 0,002	< 0,001
	10 : 1	5,6	0,51	0,030	0,30	12,0	0,087	< 0,002	< 0,001
	20 : 1	5,9	0,51	0,030	0,30	18,0	0,1880	< 0,002	< 0,001

15

Beispiel 4

20

Eine mit Störelementen beladene Organophase gemäß Beispiel 1 wurde mit Wasser reextrahiert und anschließend einer Sulfid-Fällung mittels H_2S unterworfen.

25

a) Beladene Organophase

Die Konzentration an Extraktand lag bei 0,5 mol/l

Sb: 0,3 g/l

Bi: 0,1 g/l

30

As: 7,3 g/l

b) Reextraktion mit Wasser

35

1100 ml dieser oben genannten beladenen Organophase wurden mit 1100 ml destilliertem Wasser 15 min bei 60 °C gerührt (O/A-Verhältnis 1 : 1, einstufige Verfahrensweise). Nach Phasentrennung wurden die beiden Phasen analysiert.

40

Organische Phase	Wässrige Phase
Sb: 0,3 g/l	-
Bi: 0,1 g/l	-
As: 5,0 g/l	As: 2,3 g/l

45

Der pH-Wert der wässrigen Phase betrug 1,9.

c) Sulfid-Fällung mit H_2S

50

Die nach der Reextraktion mit Wasser resultierende Organophase wurde in einem geschlossenen Behälter vorgelegt. Als Inertgas wurde Stickstoff verwendet. Die Reaktionsbedingungen waren: Temperatur 60 °C, H_2S -Druck 0,5 bar, Reaktionszeit 5 min, kräftige Durchmischung während des Einleitens. Anschließend wurde zur Entfernung von noch gelöstem H_2S etwa 30 min mit Stickstoff gespült.

Gehalte nach Sulfidfällung in der Organophase:

55

Sb: 0,04 g/l

Bi: < 0,1 g/l

As: 4,5 g/l

Bei längerer Reaktionszeit (15 min) oder gleicher Reaktionszeit, aber höherer Temperatur (80 °C)

konnte Arsen bis auf 1,5 g/l in der Organophase entfernt werden. Diese Restmenge kann gegebenenfalls bei Anwendung eines erhöhten Druckes, wie in der DE-P 37 25 611.4 beschrieben, komplett gefällt werden.

5 Beispiel 5

Nachfolgende Versuche verdeutlichen die bevorzugte As(III)-Reextraktion im Vergleich zur As(V)-Reextraktion mit Wasser.

Als Extraktand wurde eine 0,5 molare Lösung der Hydroxamsäure, wie in Beispiel 1 beschrieben, verwendet. Als wässrige Elektrolytlösung diente eine synthetische H_3AsO_4 -Lösung, gelöst in Schwefelsäure (150 g/l H_2SO_4). Der As(V)-Gehalt entsprach einer Konzentration von 10 g/l. Nach Beladung (O/A-Verhältnis 1 : 1, 60 min bei Raumtemperatur) resultierte eine Organophase mit 6,8 g/l As(V).

Die folgenden Reextraktionsversuche wurden im O/A-Verhältnis 1 : 1 bei 60 °C unter Rühren durchgeführt (einstufig).

15

Ergebnisse		
Dauer (in min)	Gehalt an As(V) in Organ.-Phase (g/l)	% Reextraktion von As(V)
10	5,8	15
30	5,1	25
60	5,1	25

25

Vergleichend hierzu wurde das Verhalten bei der Reextraktion von As(III) mit Wasser untersucht.

Beladene Organophase (Extraktand wie vorher genannt)

6,4 g/l As(III).

Als wässrige Elektrolytlösung diente eine Lösung von As_2O_3 in H_2SO_4 (150 g/l). Der As(III)-Gehalt entsprach wiederum einer Konzentration von 10 g/l.

Die Reextraktionsversuche wurden unter den gleichen Bedingungen wie vorher genannt durchgeführt.

35

Ergebnisse		
Dauer (in min)	Gehalt an As(III) in Organ.-Phase (g/l)	% Reextraktion von As(III)
10	3,6	44
30	3,5	45
60	3,5	45

40

Die Versuche zeigen, daß As(III) bereits nach 10 min zu einem hohen Prozentsatz reextrahiert werden kann. As(V) wird zwar ebenfalls reextrahiert, doch sind hierzu längere Kontaktzeiten erforderlich.

45 Dieses Verhalten wird ebenfalls deutlich durch die beiden Reextraktionsisothermen von mit As(III) bzw. As(V) beladener Organophase, wie in den Beispielen 6 und 7 beschrieben.

50

Beispiel 6
Reextraktionsisotherme von As(III)

Versuchsbedingungen: Wie in den vorherigen Versuchen beschrieben

Beladene Organophase: 6,4 g/l As(III) aus synthetischer Lösung Reextraktionsbedingungen: 10 min, 60 °C, destilliertes Wasser, unterschiedliche O/A-Verhältnisse.

Ergebnisse			
	ml	Gehalt an As(III)	
	O : A	O-Phase	A-Phase
5	5 : 1	50 : 10	5,3
	3 : 1	30 : 10	4,7
	2 : 1	20 : 10	4,1
	1 : 1	20 : 20	3,6
10	1 : 2	10 : 20	2,5
	1 : 3	10 : 30	2,2
	1 : 5	10 : 50	1,6
	1 : 10	10 : 100	1,2
			0,57

15

Beispiel 7

20

Reextraktionsisotherme von As(V)

Versuchsbedingungen: wie vorher genannt.

Beladene Organophase: 6,8 g/l As(V) aus synthetischer Lösung Reextraktionsbedingungen: siehe vorher

25

Ergebnisse			
	ml	Gehalt an As(V)	
	O : A	O-Phase	A-Phase
30	5 : 1	50 : 10	6,5
	3 : 1	30 : 10	6,3
	2 : 1	20 : 10	5,9
	1 : 1	20 : 20	5,8
35	1 : 2	10 : 20	5,8
	1 : 3	10 : 30	5,4
	1 : 5	10 : 50	5,4
	1 : 10	10 : 100	4,7
			0,20

40

Ansprüche

45

1. Verfahren zur Abtrennung von Elementen, ausgewählt aus Arsen, Antimon, Bismut und/oder Eisen aus Wertmetall-Elektrolytlösungen im Wege der Solvent-Extraktion und nachfolgende Wiedergewinnung der genannten Störelemente, bei dem man

- wäßrige, mineralesaure Wertmetall-Elektrolytlösungen mit einem wenig wasserlöslichen, einer oder mehreren 50 Hydroxamsäuren der allgemeinen Formel (I)



in der R für einen geradkettigen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Alkylrest mit 6 bis 22 C-Atomen, Cycloalkylrest oder Arylrest mit bis zu 19 C-Atomen steht, enthaltenden organischen Lösungsmittel versetzt,

- die wäßrige und organische Phase über eine ausreichende Kontaktierungszeit intensiv miteinander mischt,
 - nach Phasentrennung die organische Phase abtrennt,
 - mit einem Sulfidierungsmittel versetzt,

- die Sulfidfällungen des Arsen, Antimons und Wismuts auf an sich bekannte Weise von der Organo-Phase abtrennt,
- diese anschließend gegebenenfalls mit einem wasserlöslichen Komplexbildner für Eisen oder einer wäßrigen Lösung eines solchen Komplexbildners versetzt,
- 5 - den gebildeten Eisenkomplex mit Wasser reextrahiert
- und die verbliebene Organophase auf an sich bekannte Weise aufarbeitet und/oder nachschärft und recycelt,
- dadurch gekennzeichnet, daß man nach Abtrennung der Organophase, also vor der Sulfidfällung,
- die mit StörElementen beladene organische Phase mit Wasser über eine ausreichende Kontaktierungszeit 10 reextrahiert,
- das in die Wasserphase reextrahierte Störmetall gegebenenfalls in an sich bekannter Weise reduktiv ausfällt und als Nebenprodukt aufarbeitet.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Elemente Arsen, Antimon, Bismut und/oder Eisen aus wäßrigen, mineralsauren Kupfer-Elektrolytlösungen abtrennt.

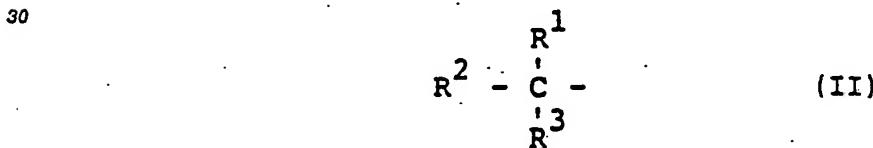
15 3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man die Elemente Arsen, Antimon, Bismut und/oder Eisen aus wäßrigen, schwefelsauren Kupfer-Raffinationselektrolyt-Lösungen abtrennt.

4. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man als inerte organische Lösungsmittel Kohlenwasserstoffe oder deren Mischungen, chlorierte Kohlenwasserstoffe, Ketone oder Ether, bevorzugt Kerosine oder deren Mischungen, verwendet.

20 5. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man Kerosine oder deren Mischungen verwendet, die eine oder mehrere Hydroxamsäuren der allgemeinen Formel (I), in der R die oben angegebenen Bedeutungen hat, enthalten.

6. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man Kerosine oder deren Mischungen verwendet, die eine oder mehrere Hydroxamsäuren der allgemeinen Formel (I) enthalten, in der R für verzweigte, gesättigte Alkylreste mit 6 bis 22 C-Atomen, bevorzugt mit 7 bis 19 C-Atomen, steht.

25 7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß man Kerosine oder deren Mischungen verwendet, die eine oder mehrere Hydroxamsäuren der allgemeinen Formel (I) enthalten, in der R für neo-Alkylreste der allgemeinen Formel (II) steht,



In der die Summe der Zahl der C-Atome der Reste R^1 , R^2 und R^3 im Bereich von 6 bis 18 liegt.

8. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man Kerosine oder deren Mischungen verwendet, die eine oder mehrere Hydroxamsäuren der allgemeinen Formel (I) in einer 40 Konzentration von 0,1 bis 2,0 mol/l organische Phase, bevorzugt in einer Konzentration von 0,5 bis 1,0 mol/l organische Phase, enthalten.

9. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man die wäßrige und die organische, die Hydroxamsäure(n) enthaltende Phase über eine Zeit von 1 bis 60 min, bevorzugt über eine Zeit von 10 bis 20 min, intensiv miteinander mischt.

45 10. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man die wäßrige und die organische, die Hydroxamsäure(n) enthaltende Phase bei einer Temperatur von 20 bis 70 °C, bevorzugt bei einer Temperatur von 30 bis 60 °C, intensiv miteinander mischt.

11. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man die wäßrige und die organische, die Hydroxamsäure(n) enthaltende Phase in einem Mixer-Settler intensiv miteinander mischt.

50 12. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß man die Reextraktion der organischen Phase mit Wasser in Abhängigkeit von Art und Menge des vorhandenen Arsen so durchführt, daß man $\text{As}(\text{III})$ -Ionen vergleichsweise rascher als $\text{As}(\text{V})$ -Ionen durch einfache oder mehrfache Reextraktion in die Wasserphase reextrahiert, die gegebenenfalls reextrahierten $\text{As}(\text{V})$ -Ionen reduziert und das Gesamt-Arsen als $\text{As}(\text{III})$ -Ionen fällt.

55 13. Verfahren nach Ansprüchen 1 oder 12, dadurch gekennzeichnet, daß man die Reextraktion der organischen Phase mit Wasser über eine Zeit von 1 bis 20 min, vorzugsweise über eine Zeit von 10 bis 15 min durch intensives Miteinandervermischen durchführt.

14. Verfahren nach Ansprüchen 1 oder 12, dadurch gekennzeichnet, daß man die Reextraktion der

organischen Phase mit Wasser bei einer Temperatur von 20 bis 80 °C, b vorzugsweise bei einer Temperatur von 50 bis 70 °C durch intensives Miteinandervermischen durchführt.

15. Verfahren nach Ansprüchen 1 oder 12, dadurch gekennzeichnet, daß man die Reextraktion der organischen Phase mit Wasser in der Art durchführt, daß man zu 100 Volumen-Teilen organische Phase 5 bis 2 000 Volumen-Teile Wasser hinzugibt.

16. Verfahren nach Ansprüchen 1 oder 12, dadurch gekennzeichnet, daß man die Reextraktion der organischen Phase mit Wasser in einem pH-Wert-Bereich von 0 bis 6, vorzugsweise 1,5 bis 4 durchführt und auf diese Weise selektiv einen Teil des Arsens in die Wasserphase überführt, wobei sich im Falle von As(III)-Ionen Arsenige Säure bzw. Arsentrioxid bildet.

17. Verfahren nach Ansprüchen 1 und 12, dadurch gekennzeichnet, daß man die Reextraktion der organischen Phase mit Wasser in einem pH-Wert-Bereich von 3 bis 6,0, vorzugsweise 4 bis 6 durchführt und auf diese Weise neben dem Hauptbestandteil Arsen den Nebenbestandteil Antimon in die wäßrige Phase überführt.

18. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Sulfidierungsmittel H₂S, wasserfreies Na₂S oder NaHS, bevorzugt H₂S, verwendet.

19. Verfahren nach Ansprüchen 1 und 18, dadurch gekennzeichnet, daß man H₂S in stöchiometrischer oder geringfügig überstöchiometrischer Menge in das Reaktionssystem einleitet und dieses dann mit einem Inertgas beaufschlägt.

20. Verfahren nach Ansprüchen 1 und 18, dadurch gekennzeichnet, daß man die Sulfidierung bei einem H₂S-Druck von 0,1 bis 50 bar, bevorzugt bei einem Druck von 0,5 bis 1 bar, durchführt.

21. Verfahren nach Ansprüchen 1 und 18, dadurch gekennzeichnet, daß man die Sulfidierung bei einer Temperatur von 40 bis 90 °C, vorzugsweise von 60 bis 80 °C, durchführt.

22. Verfahren nach Ansprüchen 1 und 18, dadurch gekennzeichnet, daß man die Sulfidierung über eine Reaktionszeit von 1 bis 60 min, bevorzugt von 5 bis 20 min, durchführt.

23. Verfahren nach Ansprüchen 1 und 18 bis 22, dadurch gekennzeichnet, daß man die nach der Sulfidfällung erhaltene Organophase durch Ausblasen oder Spülen mit einem Inertgas von überschüssigem und/oder gelöstem Schwefelwasserstoff vollständig befreit.

24. Verfahren nach Ansprüchen 1 und 18 bis 22, dadurch gekennzeichnet, daß man die ausgefällten Sulfide von der Organophase abfiltriert und den Filterkuchen gegebenenfalls mit einer Mineralsäure und danach mit einem organischen Lösungsmittel wäscht.

25. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als wasserlöslichen Komplexbildner für Eisen eine Verbindung aus der Gruppe HCl, Oxalsäure und Hydroxyethandiphosphonsäure verwendet.

26. Verfahren nach Ansprüchen 1 und 25, dadurch gekennzeichnet, daß man einen wasserlöslichen Komplexbildner für Eisen in einer Konzentration von 0,1 bis 2 mol/l, bevorzugt in einer Konzentration von 0,5 bis 1 mol/l einsetzt.

27. Verfahren nach Ansprüchen 1 und 25, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung mit einem wasserlöslichen Komplexbildner für Eisen über eine Zeit von 1 bis 20 min, bevorzugt über eine Zeit von 5 bis 15 min, durchführt.

28. Verfahren nach Ansprüchen 1 und 25, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung mit einem wasserlöslichen Komplexbildner für Eisen in einem Mixer-Settler durchführt.

29. Verfahren nach Ansprüchen 1 und 25 bis 28, dadurch gekennzeichnet, daß man bei Verwendung von Chlorwasserstoff oder wäßriger Salzsäure als wasserlöslichem Komplexbildner für Eisen die eisenhaltige Phase nach der Chlorwasserstoff- oder Salzsäurezugabe mit einem flüssigen Ionenaustauscher in Form eines sekundären Amins versetzt und das so extrahierte Eisen anschließend mit Wasser reextrahiert.

30. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 29, dadurch gekennzeichnet, daß man zusätzlich zur Weiterverwertung der abgetrennten Störelemente diese aus den Sulfidniederschlägen bzw. Reextraktionslösungen über schmelzmetallurgische oder hydrometallurgische Verfahren zurückgewinnt.



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betritt Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
A	US-A-3 821 351 (LUCID) * Spalte 2, Zeilen 30-57 * ---	1	C 22 B 3/00
A	EP-A-0 014 557 (THORSEN et al.) * Zusammenfassung * ---	1	
P, A D	EP-A-0 302 345 (HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN) * Insgesamt * ---	1	
A	CHEMICAL ABSTRACTS, Band 71, 1969, Seite 187, Zusammenfassung Nr. 41354c, Columbus, Ohio, US; A. CORNEA et al.: "Extraction of metals with carboxylic acids", & IND. CHIM. BELGE 1967, 32 (SPEC. NO) (PT.2), 335-9 ---		
A, D	JOURNAL OF CHEMICAL RESEARCH, 1982, Seiten 90-91; F. VERNON et al.: "Solvent extraction of metals by versahydroxamic acid" ---		RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. CLS)
A, D	US-A-3 464 784 (SWANSON) ---		C 22 B
A, D	DE-A-2 210 106 (COMITATO NAZIONALE PER L'ENERGIA NUCLEARE, ROM) ---		
A	CHEMICAL ABSTRACTS, Band 83, 1975, Seite 706, Zusammenfassung Nr. 157388u, Columbus, Ohio, US; GUPTA et al.: "Hydroxamic acids. XIV. Reactions of N-arylhydroxamic acids with metal ions", & J. INDIAN CHEM. SOC. 1975, 52(3), 267-8 -----		
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG	Abschlußdatum der Recherche 09-03-1990	Prüfer ASHLEY G. W.	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		<p>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche offenbarung P : Zwischenliteratur			